

(10)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164224

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 10-339468

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : SHINKAI HIROSHI

TANAKA ICHIRO

ONODERA MINAKO

IWASAKI KAZUHIKO

OBA TSUGIO

KATO HIDEO

BABA ICHIRO

(54) ELECTRODE FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance power generation by mixing platinum carrying carbon of an electrode catalyst, an alcohol solution of solid polymer electrolyte membrane component, and an organic solvent with a stirring apparatus having crushing effect, converting the carbon in high structured form with a three-dimensional vibration stirring apparatus, applying to a gas diffusion electrode substrate or a solid polymer electrolyte membrane, and removing the solvent to form a catalyst layer.

SOLUTION: Platinum carrying carbon with a specified ratio of platinum, an alcohol solution of an ion conductive component of a solid polymer electrolyte membrane component having a sulfone group which is a hydrogen ion exchange group, and an organic solvent are uniformly mixed with a planetary ball mill or a homogenizer to highly disperse them. By the next stirring with a three-dimensional vibration stirring apparatus, degree of aggregation association of structured carbon comprising many primary particles is increased, the viscosity of carbon paste is increased, and entering of the carbon paste into pores of porous carbon paper of a gas diffusion electrode substrate is made difficult. The utilization factor of the platinum catalyst is enhanced, and conductivity is increased. By heating in an inert gas atmosphere after coating, the solvent is removed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The alcoholic solution and organic solvent of an ion electric conduction component which are the platinum support carbon and the solid-state polyelectrolyte membrane component which are an electrode catalyst The 1st process which is mixed to homogeneity with the stirring equipment which has the grinding effectiveness, and manufactures electrode paste, The 2nd process which forms into high structure the carbon which stirs electrode paste with three-dimension oscillating stirring equipment, and is supporting platinum, And the electrode for fuel cells characterized by having the catalyst bed obtained from the 3rd process which removes a solvent after applying to a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film the electrode paste formed into high structure.

[Claim 2] The electrode for fuel cells according to claim 1 whose stirring equipment which has the grinding effectiveness is a planet ball mill or a homogenizer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrode for solid-state polyelectrolyte mold fuel cells in detail about the electrode for fuel cells.

[0002]

[Description of the Prior Art] Also a fuel cell and in it, by using the ion-exchange-resin film etc. as a solid-state polyelectrolyte, and arranging a negative electrode and the two electrodes of ***** on both sides of this electrolyte membrane, for example, supplying oxygen and air for hydrogen to a positive-electrode side again at a negative-electrode side, a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell makes electrochemical reaction cause, and generates the electrical and electric equipment.

[0003] And it is the so-called MEA (Membrane Electrode Assembly) as an electrode used for a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell. It is well-known, an electrode is formed from the catalyst particle with which noble metals were supported by carbon support, the solid-state polyelectrolyte component formed in a catalyst particle front face, and the fluororesin which makes a catalyst particle bind mutually, this electrode is arranged on two principal planes of the solid-state polyelectrolyte film, and the cell is constituted (JP,5-36418,A).

[0004] As the negative electrode which touches that solid-state polyelectrolyte film, and two electrodes of *****, in order to promote a reaction, there is a thing of the format that the precious metal catalyst of platinum and others is added and used into that electrode, and the thing of former versatility is proposed as a manufacturing method of the electrode of this format. It is manufactured by specifically applying to the ion-exchange-resin film as a solid-state polyelectrolyte the catalyst bed which comes to mix a catalyst particle with a solid-state polyelectrolyte component at spreading or a gas diffusion electrode base material.

[0005] However, only by joining a catalyst bed to the solid-state polyelectrolyte film by spreading or thermocompression bonding in this way, the limit of the reactive site of 2 yuan is carried out to the-like interface of an electrolyte and an electrode, and there is little substantial active area. As one of the technique which improves this, for this reason, on the ion-exchange-resin film as a solid-state polyelectrolyte By joining the electronic-ion mixed conductor layer which consists of mixture of the carbon powder and ion-exchange resin film powder which supported catalyst metals, such as platinum, and a polystyrene binder making [many] the contact of an electrode material and a solid-electrolyte membrane ingredient, three-dimension-izing a reactive site, and raising active area is planned -- [-- for example, "electrochemistry" -- the 53rd volume, No.10, and P.812-817(1985)].

[0006] In this case, stirring mixing of the mixture with the carbon powder, ion-exchange resin solution (ion electric conduction component), and organic solvent which supported catalyst metals, such as platinum, is usually carried out using a homogenizer, a ball mill, etc., and the paste for electrode catalyst bed formation is prepared (JP,8-88008,A). Moreover, in order to put the above-mentioned paste on the porosity base material of gaseous diffusion nature, or the front face of ion exchange membrane by conductivity, to face making a catalyst bed form and creating a gas diffusion electrode and to control lock out of the pore of a gaseous diffusion layer, to consider as hyperviscosity is needed (JP,8-236122,A). And when carbon paper is used, in order to adjust the viscosity of a paste to 2,000 - 20,000cp extent as a porous base material, the approach of adding a thickener is proposed (JP,8-236123,A).

[0007] Furthermore, while the chain structure of the carbon black used for support by crushing with a ball mill goes out, a particle is crushed, a new front face is formed, and the carbon powder which supported catalyst metals, such as platinum, is intercrystallized or alloyed in part with the energy of crushing, and raises catalytic activity while a part of colloidal particle of the carbon powder which supported catalyst metals, such as platinum, adheres on this new front face and it is distributed by homogeneity (JP,1-266848,A). Moreover, if a ball mill grinds the catalyst which made carbon support metal particles, such as platinum, the structure of the carbon used as support is destroyed, particle size will also become fine and mixing with a binder (polytetrafluoroethylene) will become homogeneity (JP,5-47389,A). Moreover, if a simple grain child grinds the acetylene black which has the high structure structure connected in the shape of a chain with a grinder with a cutter and forms it into a simple grain child (mean particle diameter is 0.5×0.2 micrometers, and average specific-surface-area $\geq 70 \text{ m}^2 / \text{g}$), it is known that the dispersibility of platinum will become high and catalytic activity will increase rather than the carbon of high structure structure (JP,5-89880,A).

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The trouble which the dispersion liquid (electrode paste) of the platinum support carbon obtained by mixing which this invention was made under such a technological background, and used the conventional ball mill etc., and an ion electric conduction component have, Namely, when this paste is applied to the carbon paper used as a porous base material, While solving the trouble that a paste enters the interior of the pore of carbon paper, cause lock out of the pore of a gaseous diffusion layer, and a catalyst utilization factor falls By making platinum support carbon form into high structure, a catalyst particle has high divided conductivity to homogeneity of an ion electric conduction component, and aims at offering the technique which can raise the generation-of-electrical-energy engine performance.

[0009]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned trouble should be solved, without adding polytetrafluoroethylene system resin and the thickener as a binder which are used in the conventional technique as a result of research, wholeheartedly, by stirring two steps of dispersion liquid which consist of the alcoholic solutions and organic solvents of platinum support carbon and an ion electric conduction component, this invention persons found out that this trouble was solvable, and reached this invention.

[0010] This invention the alcoholic solution and organic solvent of an ion electric conduction component which are the platinum support carbon and the solid-state polyelectrolyte membrane component which are an electrode catalyst The 1st process which is mixed to homogeneity with the stirring equipment which has the grinding effectiveness, and manufactures electrode paste, The 2nd process which forms into high structure the carbon which stirs electrode paste with three-dimension oscillating stirring equipment, and is supporting platinum, And after applying to a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film the electrode paste formed into high structure, the electrode for fuel cells characterized by having the catalyst bed obtained from the 3rd process which removes a solvent is offered. In this case, it is desirable that the stirring equipment which has the grinding effectiveness is a planet ball mill or a homogenizer.

[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention makes the high distribution carbon paste which ground the aggregate of platinum support carbon for the alcoholic solution and organic solvent of platinum support carbon and an ion electric conduction component by the 1st-step stirring mixing form into high structure by the 2nd-step three-dimension oscillating stirring again, by giving viscosity, tends to prevent and have an enter lump of the above-mentioned paste inside [of carbon paper] pore, and tends to raise the utilization factor of a platinum catalyst.

[0012] Here, high structure-ization of carbon black is explained. Carbon black takes the condensation structure called structure, and the structure (aggregate) in which high structure structure is formed by connecting many primary particles carries out a condensation meeting, and says the condition of having formed the aggregate which became entangled with altitude. So, a raise in structure has a comparatively low condensation meeting, and means changing the carbon black of structure with little degree of branching to high structure structure. In this way, the viscosity of the carbon paste formed into high structure rises, and the so-called thickening phenomenon is accepted.

As described above, by stirring the crushed electrode paste (low structure structure) using three-dimension oscillating stirring equipment, this invention finds out that high structure-ization is attained and it is attained. Furthermore, it is in the inclination for conductivity to increase, so that it is in a correlation at the degree of electric conduction grant capacity and a raise in structure and high structure-ization progresses. If this carries out stirring mixing of the platinum support carbon with an ion electric conduction component [for example, the trade name "Nafion" (5-% of the weight alcoholic solution) by Aldrich Chemical] and high structure-ization is embodied, it will be because an ion electric conduction component enters into the pore circles of support carbon.

[0013] the carbon which the platinum support carbon used as an electrode catalyst is the carbon which supported 10 - 30% of the weight of platinum with the conventional method to carbon in this invention, and serves as support -- KETCHIEN -- the high structure made by law, the acetylene method, etc. -- and what has a large average specific surface area is used suitably.

[0014] The solid-state polyelectrolyte film used in this invention can mention the solid-state polyelectrolyte film to a hydrogen ion which is solid-state polyelectrolyte film which has a sulfone radical as an ion exchange group, and was manufactured from fluorine system sulfonic-acid macromolecule resin, for example, the Du Pont (DuPont) trade name, "Nafion-115 film", and the thickness is about 20-120 micrometers. Therefore, the ion electric conduction component which is a solid-state polyelectrolyte membrane component used in this invention in this case is perfluorocarbon-sulfonic-acid resin, and the alcoholic solution of a solid-state polyelectrolyte is used, for example, it can usually mention the trade name "Nafion" (5-% of the weight alcoholic solution) by Aldrich Chemical.

[0015] As for the quantitative rate of the platinum support carbon used in the 1st process of this invention, and the amount of solid-state polyelectrolytes (ion electric conduction component), it is desirable that the amount of solid-state polyelectrolytes makes it a weight ratio, and is in the range of 0.2-2.0 to the amount of platinum catalysts (platinum support carbon). If ion conductivity falls remarkably and this rate exceeds 2.0 on the other hand in the case of less than 0.2, since the fall of the gaseous diffusion nature inside an electrode will be caused, there is a possibility that desired catalytic activity may not be acquired. After electrode paste spreading and the amount of platinum catalysts are 0.5 - 0.7 mg/cm². Choosing so that it may become is desirable.

[0016] By the organic solvent used in case stirring mixing of the above, platinum support carbon, and the ion electric conduction component is carried out having good distribution of carbon, and not reducing the function of the solid-state polyelectrolyte film, although anythings can be used for that, it is made the volume ratio of ethylene glycol and ethylene glycol mono-isopropyl ether and isopropanol, and mixture etc. is used suitably 50/50%, for example. Furthermore, addition mixing of the solvent which does not react to extent by which rheology-properties, such as the kinematic viscosity of the electrode paste for electrode catalyst bed formation, are not spoiled with oxygen, such as water, and a ketone, ester, can be carried out.

[0017] For the amount of the solvent used, although it changes with the concentration of the alcoholic solution of the solid-state polyelectrolyte used, a mixed solvent with alcohol is after electrode paste spreading, and a solid-state polyelectrolyte (ion electric conduction component) is 0.1 - 1.4 mg/cm². Choosing is desirable so that it may become, and the concentration of a solid-state polyelectrolyte is usually 2 - 20 % of the weight.

[0018] In the 1st process of this invention, if the stirring equipment used for stirring mixing is not the ultrasonic distribution equipment regularly used by manufacture of these dispersion liquid with the conventional technique but stirring mixing equipment which has the grinding effectiveness dynamically, anythings can be used for it. For example, a homogenizer, a ball mill, a planet ball mill, a sand mill, etc. can be mentioned. Especially, the homogenizer from a viewpoint of the grinding effectiveness, a ball mill, a planet ball mill, and a sand mill are desirable.

[0019] Moreover, in order to perform stirring mixing efficiently, all the mixed inputs of a carbon support platinum catalyst, an ion electric conduction component solution, and an organic solvent of the third grade of the container capacity of stirring mixing equipment are desirable, and stirring mixing time is usually the range for 60 - 300 minutes in ordinary temperature. The mixed mixing time of grinding of support carbon is inadequate in less than 60 minutes, and on the other hand, even if it exceeds 300 minutes, the remarkable grinding effectiveness of the support carbon beyond it is

not acquired.

[0020] next, the thing which demonstrates the function for the three-dimension oscillating stirring equipment which is used in the 2nd process of this invention, and which stirs and forms a high distribution carbon-electrode paste into high structure to restore the structure crushed in the 1st process, and to make an ion electric conduction component enter the interior of the pore of support carbon -- it is -- if it kicks, it will not become.

[0021] The above-mentioned three-dimension oscillating stirring equipment is equipment as shown in drawing 1. The base plate 14 and this base plate 14 which install the motor 13 which carries out eccentric rotation of the base plate 12 which installs the container 11 which threw in the high distribution carbon-electrode paste 10, and has an eccentric shaft to the revolving shaft of a motor, and this base plate 12, and this motor 13 are made to reciprocate up and down. It consists of motors 16 made to rotate the cam 15 which has an eccentric shaft to the revolving shaft of a motor, and this cam 15.

[0022] The container 11 installed in this equipment by driving a motor 13 and a motor 16 to coincidence (Rotational speed can be adjusted to 0 - 1,500rpm) To two-dimensional stirring (centrifugal stirring) and the coincidence by rotation of the base plate 12 by the motor 13 The direction of the centrifugal force which joins a stirred object with the vertical reciprocating motion of the cam 15 by the motor 16 changes in three dimension. Three dimension oscillating stirring is performed, the primary particle of the support carbon of a high distribution carbon-electrode paste is reconfigured, and high structure-ization of different structure from grinding before in the 1st process can be realized.

[0023] The re-mixing time by the above-mentioned three-dimension oscillating stirring equipment is usually the range for 30 - 300 minutes in ordinary temperature. Raise in the structure of electrode paste of mixing time is inadequate in less than 30 minutes, and there is a possibility of spoiling rheology-properties, such as viscoelasticity with a high structure-ized electrode pace, if it exceeds 300 minutes on the other hand.

[0024] Furthermore, in the 3rd process of this invention, high structure-ized electrode paste can be applied to a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film with a doctor blade etc. at desired thickness. Thickness can be changed by adjusting screen-stencil or the path clearance of a doctor blade, and can cover the catalyst bed (the desired amount of carbon support platinum catalysts and the amount of ion electric conduction components are contained) of various thickness. Although thickness changes with the amounts of carbon support platinum catalysts and the amounts of ion electric conduction components which constitute electrode paste, the range of it is usually 50-250 micrometers in the time of humidity. There is a possibility that thickness may become insufficient [less than 50 micrometers / the amount of platinum catalysts], and on the other hand, when it exceeds 250 micrometers, there is a possibility that the surface state of the catalyst bed formed of desiccation and deliquoring may become unstable.

[0025] Here, a gas diffusion electrode base material is the so-called electronic conductivity base material, for example, can mention carbon paper, a carbon cross, etc. Carbon paper is a porous base material, and since it is manufactured especially by the principle of paper milling, there is especially much pore (hole) section. Moreover, as described above, the solid-state polyelectrolyte film is solid-state polyelectrolyte film manufactured from fluorine system sulfonic-acid macromolecule resin, and has alternative hydrogen ion exchange ability.

[0026] Subsequently, in the 3rd process of this invention, the organic solvent which heats the electrode paste layer by which spreading immobilization was carried out on a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film, and which was formed into high structure in an inert gas ambient atmosphere, dries, and is contained during the paste is removed, and covering formation of the catalyst bed which consists of a carbon support platinum catalyst and an ion electric conduction component is carried out on a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film. In this case, as inert gas, nitrogen, an argon, etc. can use it suitably, an alcoholic component can be removed in ordinary pressure and 50-80 degrees C, and organic solvents, such as ethylene glycol, can be first removed by subsequently heating under reduced pressure at temperature as it is.

[0027] The catalyst bed by which covering formation was carried out on the gas diffusion electrode

base material obtained according to the above three processes and/or the solid-state polyelectrolyte film can join a catalyst bed to the solid-state polyelectrolyte film and/or a gas diffusion electrode base material by carrying out thermocompression bonding of this. Junction is the temperature of 120-150 degrees C, and the pressure of 20-200kg/cm². It can carry out suitably by carrying out a hotpress. In the case of the temperature of 120 degrees C, and the conditions below pressure 20 kg/cm², junction is inadequate and, on the other hand, they are the temperature of 150 degrees C, and the pressure of 200kg/cm². On the conditions which exceed, there is a possibility that an ion electric conduction component may decompose. Although hotpress time amount changes with virtual junction temperature or pressures, its 30 - 120 seconds are usually desirable. When hotpress time amount is less than 30 seconds, there is a possibility that joining may become inadequate, and when it exceeds 120 seconds, on the other hand, there is a possibility of causing decomposition of an ion electric conduction component, deterioration of a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film, and deformation.

[0028] In the 1st stirring mixing process of this invention, and the 2nd three-dimension oscillating stirring process, even if it, of course, makes a polytetrafluoroethylene system resin solution mix as an electrode component component in addition to an electrode catalyst and an ion electric conduction component, it does not interfere at all.

[0029] Moreover, the stirring mixing equipment used for the 1st process of this invention is not limited to a planet ball mill, a sand mill, etc., and as long as it is the stirring method with the effectiveness which grinds the aggregate of the support carbon which is mainly in a state of aggregation, what kind of approach is sufficient as it, and as described above, it can be suitably used also with a homogenizer. Furthermore, the distance of the support carbon to which the three-dimension oscillating stirring equipment as re-stirring equipment used for the 2nd process of this invention is not limited to it, either, and gets separate in the 1st process may be contracted, and as long as it is the stirring method that it is made to re-grow up, what kind of approach may be used. Below, the detail and the operation effectiveness of a process of this invention are explained.

[0030] 1. In the 1st step which mix the electrode paste which consist of an electrode catalyst bed component containing the covered electrode catalyst and ion electric conduction component (alcoholic solution) of a carbon particle by grinding of the 1st process support carbon , and the ion electric conduction component , and an organic solvent , even the ingredient that constitute an electrode catalyst come out using the high stirring alligation of grinding effectiveness like a planet ball mill , and solve the aggregate of a certain secondary support carbon floc . In this case, an ion electric conduction component enters between the support carbon particles which were able to be solved (an ion electric conduction component is made to enter the interior of the pore of support carbon).

[0031] In the above-mentioned grinding mixing process, it is desirable to make carbon particle size distribution into a median size, and to make it submicron order. Moreover, the above-mentioned grinding mixing process may not be what was restricted to planet ball mill stirring, and as long as it is the stirring method with the effectiveness which grinds the aggregate of support carbon, it may be what kind of thing.

[0032] In the 1st process, the structure which has given the electric conduction network to support carbon is broken helplessly, and there is a possibility of spoiling the electronic conductivity of the electrode after MEA production. Moreover, an ion electric conduction component cannot be made to enter the interior of the pore of support carbon very much at the above-mentioned process. Then, in the 2nd process, while restoring broken structure, an ion electric conduction component is made to enter the interior of the pore of support carbon, and the utilization factor of a catalyst is raised.

[0033] 2. In the 1st process of restoration of the ion electric conduction component to the restoration of structure and the interior of support carbon pore by the 2nd process three-dimension oscillating stirring method, as described above, as for the support carbon ground in electrode paste, even the structure is destroyed. Moreover, up to the interior of pore, although the support carbon front face is covered with the ion electric conduction component, if an ion electric conduction component enters very much, it does not go. Then, by stirring this paste again with three-dimension oscillating stirring equipment, the distance of the support carbon covered with the ion electric conduction component is shortened (viscosity goes up), and an ion electric conduction component enters the interior of

support carbon pore in this case. By this, since the catalyst currently supported by support carbon can be covered with an ion electric conduction component, a touch area can be expanded, and a catalyst utilization factor can be raised. Moreover, since the distance of support carbon is shortened by this process, the structure of the support carbon which has broken off by grinding can be re-grown up. And there is no possibility of spoiling the electronic conductivity in the electrode formed by this.

[0034] 3. After Applying the 3rd Process Above-mentioned Quantity Structure-ized Electrode Paste to Gas Diffusion Electrode Base Material and/or Solid-state Polyelectrolyte Film, In the 3rd process of covering this invention to the gas diffusion electrode base material and/or solid-state polyelectrolyte film of a catalyst bed by removing a solvent The electrode paste obtained according to the 1st and 2nd processes of the above to a surprising thing Without adding binders, such as a polytetrafluoroethylene system resin solution Moreover, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, casein, Since it has the hyperviscosity of 2,000 - 20,000cp (centipoise) extent, without adding thickeners, such as polyvinyl alcohol, polyacrylic acid ammonium, and starch It can apply to solid-state polyelectrolyte film like the perfluorocarbon-sulfonic-acid resin film represented with the electronic conductivity base material (gas diffusion electrode base material) and/or "Nafion" like carbon paper, without carrying out flow diffusion at desired thickness. This electrode paste especially enters the interior of the pore of electronic conductivity base materials, such as carbon paper used as a porous base material, lock out of the pore of a gaseous diffusion layer is caused, and there is no possibility that a catalyst utilization factor may fall.

[0035] Thus, by applying high structure-ized electrode paste to a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film An electrode catalyst and an ion electric conduction component are fixed to a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film. Solvents, such as ethylene glycol used for preparation of alcohol and electrode paste, are dried under ordinary pressure thru/or reduced pressure in inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and an argon. The catalyst bed which consists of an electrode catalyst and an ion electric conduction component can manufacture the electrode for fuel cells covered by homogeneity on a gas diffusion electrode base material and/or the solid-state polyelectrolyte film by removing a solvent.

[0036] Next, in order to clarify the property of the electrode made by this invention, the result of having measured pore distribution of the electrode (MEA) of this invention and the electrode (MEA) of a conventional method by the mercury porosimeter is first shown in drawing 2 . However, an example 1 shows pore distribution of the electrode from which the example 1 of a comparison was made by the one-step stirring alligation of a conventional method again in pore distribution of the electrode made by the two-step stirring method of this invention among drawing 2 .

[0037] The volume of pore smaller than the electrode made by only the 1st process is decreasing, and pore distribution of the electrode made by the 1st process and 2nd process of this invention can be referred to as that the ion electric conduction component has entered the interior of the minute pore of support carbon so that clearly from drawing 2 .

[0038] Moreover, the result of having measured specific surface area (platinum surface area per unit mass) with CO adsorption measuring device is shown in drawing 3 about the electrode of this invention, and the electrode of a conventional method. However, in drawing 3 , an example 1 shows the platinum surface area which is not covered with the ion electric conduction component of the electrode from which the example 1 of a comparison was made by the one-step stirring alligation of a conventional method in the platinum surface area which is not covered with the ion electric conduction component of the electrode made by the two-step stirring method of this invention.

[0039] Since CO absorbed amount is decreasing also in CO adsorption measurement of the electrode made by the 1st process and 2nd process of this invention so that clearly from drawing 3 , it can be said that it is distinct that covering of the electrode catalyst by the ion electric conduction component is improving rather than the electrode conventionally, and the engine performance of the electrode of this invention is improving from this.

[0040]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained. In addition, among an example, unless it is shown especially, "%" or the "section" is weight criteria. Here, although the planet ball mill is used for stirring mixing of the 1st process in the following example 1, it cannot be

overemphasized that it can replace with this and a homogenizer can be used.

The amount of Nafion(s) and the amount of Pt catalysts were adjusted so that the amount of solid-state polyelectrolytes might become 0.2 - 2.0% to the amount of platinum catalysts (20%Pt support carbon) about 5% Nafion (Nafion) solution by Aldrich Chemical as an alcoholic solution of an example 1 solid-state polyelectrolyte.

[0041] 20ml of ethylene glycol was supplied to the container only for planet ball mills as the Nafion solution prepared at the last process, 30ml of dispersion liquid of a platinum catalyst, and an organic solvent. Under the present circumstances, as for the ingredient input to a container, one third of container capacity becomes a standard. In this example, 50ml of ingredients and 30 Teflon balls with a diameter of 10mm were fed into 150ml Teflon container, stirring mixing was performed for 180 minutes in ordinary temperature, and electrode paste was obtained. The particle diameter of the platinum support carbon black in the electrode paste obtained at this process was ground to about 0.05-0.5 micrometers (refer to drawing 1).

[0042] Next, the paste for electrodes which grinding mixing was carried out and was obtained at the above-mentioned process was extracted in another container, and it stirred for 120 minutes again by rotational-speed 1,400rpm in ordinary temperature with three-dimension oscillating stirring equipment. In addition, although the ball mill was used as alligation with the grinding effectiveness in the above-mentioned example, it is not limited to this, and equivalent effectiveness is acquired even if it uses a colloid mill, a blender mill, etc.

[0043] The electrode paste obtained at the above process was applied to 50 micrometers in thickness by screen-stencil on carbon paper with a thickness of 400 micrometers by the electronic conductivity base material and this example, and was dried at 80 degrees C under ordinary pressure in the argon gas ambient atmosphere, and the solvent was removed under reduced pressure.

[0044] About the electrode constituted on the above-mentioned electronic conductivity base material, they are the temperature of 120-200 degrees C, and the pressure of 20-100kg/cm² to both sides of the Du Pont solid-state polyelectrolyte film "Nafion-115". The hotpress was carried out for 60 seconds and the membrane electrode zygote (MEA) of this invention was obtained.

[0045] In example of comparison 1 example 1, except that stirring was the stirring alligation (for [by the planet ball mill / stirring] 180 minutes) of the 1st process, the membrane electrode zygote (MEA) was obtained by the same approach as an example 1.

[0046] About the membrane electrode zygote obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison, pore distribution measurement, CO adsorption measurement, and an I-V comparison test were performed by the following approaches.

[0047] The mercury porosimeter by pore distribution measurement Kantor chromium incorporated company (Quanta Chrome Co.) and a trade name "Autoscan-60+500" were used, and pore distribution was measured with the method of mercury penetration. The measurement result was already shown in drawing 2 .

[0048] From the result of drawing 2 , the great portion of pore volume distribution is in pore 0.05 micrometers or less by MEA of this invention, and thin 0 path is small compared with MEA of a conventional method being pore 0.07 micrometers or less, Moreover, if the pore volume near the pole diameter of 0.008 micrometers of MEA of this invention and the pore volume near the pole diameter of 0.009 micrometers of MEA of a conventional method are measured As described above, from the direction of MEA of this invention having a small pole diameter, and pore volume falling pore distribution of MEA of this invention It is clear that the volume of pore smaller than MEA of a conventional method is decreasing, and the ion electric conduction component has entered the interior of the minute pore of support carbon.

[0049] CO adsorber by CO adsorption measurement Shimadzu Corp. and the trade name "ASAP2010" were used.

[0050] After having carried out indirect desulfurization mind of the test piece (5cmx10cm) of an electrode (MEA) for 480 minutes under the elevated-temperature vacuum (temperature of 100 degrees C, degree of vacuum 10-5Torr), introducing hydrogen subsequently in advance of measurement and removing the impurity of an electrode surface, the absorbed amount of ** CO was measured at 35 degrees C. The measurement result was already shown in drawing 3 .

[0051] It can be said that the platinum surface area of MAE of this invention has the rate larger than

MAE of a conventional method with which the electrode catalyst according [the direction of MAE of this invention] to an ion electric conduction component is covered, and its electrode of this invention is more highly efficient than this since it is 2.05m² / g and the platinum surface areas of MAE of a conventional method are 2.50m² / g so that clearly from drawing 3 .

[0052] While using hydrogen as a fuel and supplying this to the anode side as I-V comparison test cell actuation conditions, oxygen was supplied to the cathode side. The hydrogen and oxygen side set the supply pressure of this ring main to 100KPa(s). Moreover, the dew-point of 80 degrees C and oxygen is made into 50 degrees C for the dew-point of hydrogen, and the temperature of a cell was kept at 85 degrees C, and was operated. The rate of gas utilization was fixed at 50% the cathode side 67% the anode side. The measurement result of current density (I) and a cell electrical potential difference (V) is shown in drawing 4 .

[0053] However, in drawing 4 , an example 1 shows the cell electrical potential difference of the sample offering cell incorporating MEA from which the example 1 of a comparison was made by the one-step stirring alligation of a conventional method in the cell electrical potential difference of the sample offering cell incorporating MEA made by the two-step stirring method of this invention.

[0054] Although a cell electrical potential difference and current density are in a correlation, it follows on making current density increase, and a cell electrical potential difference falls relatively and it means that that a cell electrical potential difference is high has the high utilization factor of a catalyst so that clearly from drawing 4 Compared with the sample offering cell of the example 1 of a comparison, it turns out as drawing 4 that current density shows the high cell electrical potential difference in all two or less 1.6 A/cm fields, it excels in the electrode characteristic, and the high catalyst utilization factor is acquired by the sample offering cell of the example 1 concerning this invention.

[0055]

[Effect of the Invention] Since according to this invention high structure-ized electrode paste is obtained and support carbon can be certainly covered by the ion electric conduction component to the interior of pore by stirring two steps of dispersion liquid which consist of the ion electric conduction components and organic solvents which are the platinum support carbon and the solid-state polyelectrolyte membrane component which are an electrode catalyst, the generation-of-electrical-energy engine performance of the fuel cell incorporating MAE formed from this electrode paste improves.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the conceptual diagram of the three-dimension oscillating stirring equipment used in the 2nd process of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing pore distribution of the electrode (MEA) made from the example 1 and the example 1 of a comparison of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the platinum surface area of the electrode (MEA) made from the example 1 and the example 1 of a comparison of this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing the relation of the current density and the cel electrical potential difference which were measured about each sample offering cell incorporating MEA made from the example 1 and the example 1 of a comparison of this invention.

[Description of Notations]

10 High Distribution Carbon-Electrode Paste

11 Container

12 Base Plate

13 Motor

14 Base Plate

15 Cam

16 Motor

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-164224
(P2000-164224A)

(43) 公開日 平成12年6月16日(2000.6.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M	C 5 H 0 1 8
	4/86		M 5 H 0 2 6
	8/02		E
	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-339468
(22) 出願日 平成10年11月30日(1998.11.30)

(71) 出願人 000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号
(72) 発明者 新海 洋
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内
(72) 発明者 田中 一郎
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内
(74) 代理人 100085224
弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極

(57) 【要約】

【課題】 カーボンペーパーなどの多孔性のガス拡散電極基材に触媒層形成用の電極ペーストを塗布した場合に、基材の細孔内部にペーストが入り込み、ガス拡散層の細孔の閉塞をきたし、触媒利用率が低下することのない固体高分子電解質型燃料電池用の電極を提供すること。

【解決手段】 電極触媒である白金担持カーボン、固体高分子電解質膜成分であるイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒を2段階攪拌して得られる高ストラクチャー化電極ペーストを、ガス拡散電極基材および／または固体電解質膜に塗布した後、溶媒を除去する3工程より得られる触媒層を有する燃料電池用電極。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極触媒である白金担持カーボン、固体高分子電解質膜成分であるイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒を、粉碎効果を有する攪拌装置にて均一に混合して電極ペーストを製造する第 1 の工程、3 次元振動攪拌装置により電極ペーストを攪拌して白金を担持しているカーボンを高ストラクチャー化する第 2 の工程、ならびに高ストラクチャー化された電極ペーストをガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜に塗布したのち、溶媒を除去する第 3 の工程より得られる触媒層を有することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 粉碎効果を有する攪拌装置が、遊星ボールミルまたはホモジナイザーである請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用電極に関し、詳しくは、固体高分子電解質型燃料電池用の電極に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池、その中でも固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質としてイオン交換樹脂膜などが使用され、この電解質膜を挟んで負極および正極の両電極を配置し、例えば負極側に水素を、また正極側には酸素また空気を供給することにより電気化学反応を起こさせて電気を発生させるものである。

【0003】そして、固体高分子電解質型燃料電池に使用される電極として、いわゆる MEA (Membrane Electrode Assembly) が公知であり、カーボン担体に貴金属の担持された触媒粒子と、触媒粒子表面に形成される固体高分子電解質成分と、触媒粒子を相互に結着させるフッ素樹脂から電極を形成し、この電極を固体高分子電解質膜の二つの主面に配して電池が構成されている (特開平 5-36418 号公報)。

【0004】その固体高分子電解質膜に接する負極および正極の両電極としては、反応を促進するため、その電極中に白金、その他の貴金属触媒が添加、使用される形式のものが、この形式の電極の製造法としてはこれまで種々のものが提案されている。具体的には、触媒粒子を固体高分子電解質成分と混合してなる触媒層を固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に塗布またはガス拡散電極基材に塗布することにより製造される。

【0005】しかしながら、このように固体高分子電解質膜に触媒層を塗布または熱圧着などにより接合するだけでは、反応部位が電解質と電極との 2 元的な界面に極限され、実質的な作用面積が少ない。このため、これを改善する手法の一つとして、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に、白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末とイオン交換樹脂膜粉末とポリスチレン結着剤との混合物からなる電子-イオン混合伝導体層を接合

2

することにより、電極材料と固体電解質膜材料との接点を多くし、反応部位を 3 次元化し作用面積を上げることが図られている [例えば、「電気化学」第 53 巻、No. 10、P. 812~817 (1985)]。

【0006】この場合、通常、白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末とイオン交換樹脂溶液 (イオン導電成分) および有機溶媒との混合物を、ホモジナイザ、ボールミルなどを用いて攪拌混合して電極触媒層形成用ペーストが調製される (特開平 8-88008 号公報)。

また、上記ペーストを、導電性でガス拡散性の多孔質基材またはイオン交換膜の表面に被着して触媒層を形成させガス拡散電極を作成するに際しては、ガス拡散層の細孔の閉塞を抑制するために高粘度とすることが必要とされている (特開平 8-236122 号公報)。そして、多孔性の基材として、カーボンペーパーを使用した場合に、ペーストの粘度を 2,000~20,000 cP 程度に調整するために、増粘剤を添加する方法が提案されている (特開平 8-236123 号公報)。

【0007】さらに、白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末は、ボールミルで破碎することにより、担体に用いているカーボンブラックの鎖状構造が切れると共に粒子が破碎され、新しい表面が形成され、白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末のコロイド粒子の一部が、この新表面上に付着し均一分散されるとともに、破碎のエネルギーにより一部固溶体化あるいは合金化し、触媒活性を向上させる (特開平 1-266848 号公報)。また、白金などの金属粒子をカーボンに担持させた触媒をボールミルで粉碎すると、担体として用いられるカーボンのストラクチャーが破壊され、粒径も細くなり、バインダー (ポリテトラフルオロエチレン) との混合が均一になる (特開平 5-47389 号公報)。また、単粒子が鎖状につながった高ストラクチャー構造を有するアセチレンブラックをカッター付き粉碎機により粉碎し、単粒子化すると (平均粒子径が $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 、かつ、平均比表面積 $\geq 70 \text{ m}^2/\text{g}$)、高ストラクチャー構造のカーボンよりも白金の分散性が高くなり触媒活性が増大することが知られている (特開平 5-89880 号公報)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような技術的背景の下でなされたものであり、従来のボールミルなどを使用した混合によって得られる白金担持カーボンとイオン導電成分の分散液 (電極ペースト) の持つ問題点、すなわち、多孔性の基材として使用するカーボンペーパーに該ペーストを塗布した場合、カーボンペーパーの細孔内部にペーストが入り込み、ガス拡散層の細孔の閉塞をきたし、触媒利用率が低下するという問題点を解決するとともに、白金担持カーボンを高ストラクチャー化させることにより、触媒粒子がイオン導電成分で均一に被われ導電性が高く、かつ発電性能を高めることが

(3)

3

できる技術を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した問題点を解決すべく鋭意研究の結果、従来技術において使用される結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン系樹脂や増粘剤を添加することなく、白金担持カーボンとイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒より構成される分散液を2段階攪拌することにより、この問題点が解決できることを見いだし本発明に到達した。

【0010】本発明は、電極触媒である白金担持カーボン、固体高分子電解質膜成分であるイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒を、粉碎効果を有する攪拌装置にて均一に混合して電極ペーストを製造する第1の工程、3次元振動攪拌装置により電極ペーストを攪拌して白金を担持しているカーボンを高ストラクチャー化する第2の工程、ならびに高ストラクチャー化された電極ペーストをガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜に塗布したのち、溶媒を除去する第3の工程より得られる触媒層を有することを特徴とする燃料電池用電極を提供するものである。この場合、粉碎効果を有する攪拌装置が、遊星ボールミルまたはホモジナイザーであることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、白金担持カーボンとイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒を、第1段の攪拌混合により白金担持カーボンの凝集塊を粉碎した高分散カーボンペーストを、再度、第2段の3次元振動攪拌により高ストラクチャー化させ、粘度をもたせることによりカーボンペーパーの細孔内部への上記ペーストの入り込みを防止し、もって白金触媒の利用率を向上させようとするものである。

【0012】ここで、カーボンブラックの高ストラクチャー化について説明する。カーボンブラックは、ストラクチャーと称せられる凝集構造をとり、高ストラクチャー構造とは、多数の一次粒子が繋がって形成されるストラクチャー（アグリゲート）が凝集会合し、高度にからみ合った集合体を形成した状態をいう。それゆえ、高ストラクチャー化とは、比較的凝集会合が低く、分枝度の少ないストラクチャーのカーボンブラックを高ストラクチャー構造に変化させることを意味する。かくして、高ストラクチャー化されたカーボンペーストの粘度は上昇し、いわゆる増粘現象が認められる。本発明は、上記したように、破砕された電極ペースト（低ストラクチャー構造）を3次元振動攪拌装置を用いて攪拌することにより、高ストラクチャー化が可能となることを見いだし、達成されたものである。さらに、導電付与能力と高ストラクチャー化の度合いには相関関係にあり、高ストラクチャー化が進むほど、導電性が増大する傾向にある。これは、白金担持カーボンをイオン導電成分〔例えば、アルドリッチケミカル社製の商品名「Nafion」（5

4

重量%アルコール溶液)〕とともに攪拌混合し、高ストラクチャー化を具現化すると、担体カーボンの細孔部内にイオン導電成分が入り込むことによる。

【0013】本発明において、電極触媒として使用される白金担持カーボンは、カーボンに常法で10～30重量%の白金を担持したカーボンで、担体となるカーボンは、ケッチェン法やアセチレン法などで作られる高ストラクチャーで、かつ平均比表面積の大きいものが好適に使用される。

10 【0014】本発明において使用される固体高分子電解質膜は、水素イオンに対するイオン交換基としてスルホン基を有する固体高分子電解質膜であり、フッ素系スルホン酸高分子樹脂から製造された固体高分子電解質膜、例えば、デュポン社（DuPont社）製の商品名「Nafion-115膜」を挙げることができ、その膜厚は20～120 μ m程度である。従って、この場合、本発明において使用される固体高分子電解質膜成分であるイオン導電成分は、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂であり、通常、固体高分子電解質のアルコール溶液が

20 「Nafion」（5重量%アルコール溶液）を挙げることができる。

【0015】本発明の第1の工程において使用される白金担持カーボンと固体高分子電解質（イオン導電成分）量の量的割合は、固体高分子電解質量が白金触媒量（白金担持カーボン）に対して、重量比にして0.2～2.0の範囲にあるのが好ましい。この割合が、0.2未満の場合では、イオン導電性が著しく低下し、一方、2.0を超えると、電極内部のガス拡散性の低下をきたすので、所望の触媒活性が得られない恐れがある。電極ペースト塗布後、白金触媒量は、0.5～0.7mg/cm²となるように選択するのが好ましい。

30 【0016】上記、白金担持カーボンとイオン導電成分を攪拌混合する際に使用される有機溶媒は、カーボンの分散が良好で固体高分子電解質膜の機能を低下させないものであれば、いかなるものも使用できるが、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルとイソプロパノールとの容積比にして50/50%混合物などが好適に用いられる。さらに、電極触媒層形成用の電極ペーストの動粘性などのレオロジー的特性が損なわれない程度に、水やケトン、エステルなどの酸素と反応しない溶媒を添加混合することができ

40 【0017】溶媒の使用量は、使用される固体高分子電解質のアルコール溶液の濃度により変化するが、アルコールとの混合溶媒が、電極ペースト塗布後、固体高分子電解質（イオン導電成分）が0.1～1.4mg/cm²となるように選択するのが好ましく、通常、固体高分子電解質の濃度が2～20重量%である。

50 【0018】本発明の第1の工程において、攪拌混合に

(4)

5

使用される攪拌装置は、従来技術でこの分散液の製造に常用される超音波分散装置ではなく、力学的に粉砕効果を有する攪拌混合装置であればいかなるものも使用することができる。例えば、ホモジナイザー、ボールミル、遊星ボールミル、サンドミルなどを挙げることができる。特に、粉砕効果の観点から、ホモジナイザー、ボールミル、遊星ボールミル、サンドミルが好ましい。

【0019】また、攪拌混合を効率よく行なうために、カーボン担持白金触媒、イオン導電成分溶液および有機溶媒の全混合投入量が、攪拌混合装置の容器容量の三分の程度が好ましく、攪拌混合時間は常温において、通常、60～300分の範囲である。混合攪拌時間が60分未満では、担持カーボンの粉砕が不十分であり、一方、300分を超えてもそれ以上の担持カーボンの著しい粉砕効果は得られない。

【0020】次に、本発明の第2の工程において使用される、高分散カーボン電極ペーストを攪拌して高ストラクチャー化する3次元振動攪拌装置は、第1の工程において破砕されたストラクチャーを修復し、担体カーボンの細孔内部にイオン導電成分を入り込ませる機能を発揮するものでなければならない。

【0021】上記3次元振動攪拌装置は、例えば、図1に示すような装置であって、高分散カーボン電極ペースト10を投入した容器11を設置し、かつモーターの回転軸に対して偏心軸を有するベース板12、該ベース板12を偏心回転させるモーター13、該モーター13を設置するベース板14、該ベース板14を上下に往復運動をさせ、かつ、モーターの回転軸に対して偏心軸を有するカム15、該カム15を回転させるモーター16より構成される。

【0022】この装置に設置した容器11は、モーター13およびモーター16を同時に駆動することにより（回転速度は0～1,500rpmに調節することができる）、モーター13によるベース板12の回転による2次元的な攪拌（遠心攪拌）と同時に、モーター16によるカム15の上下往復運動により被攪拌物に加わる遠心力の方向が3次元的に変化し、3次元的な振動攪拌が行なわれ、高分散カーボン電極ペーストの担体カーボンの一次粒子が再構成されて、第1工程における粉砕前とは異なる構造の高ストラクチャー化を実現することができる。

【0023】上記3次元振動攪拌装置による再攪拌時間は、常温において、通常、30～300分の範囲である。攪拌時間が30分未満では、電極ペーストの高ストラクチャー化が不十分であり、一方、300分を超えると、高ストラクチャー化電極ペーストの粘弾性などのレオロジー的特性を損なう恐れがある。

【0024】さらに、本発明の第3の工程において、高ストラクチャー化電極ペーストは、ドクターブレードなどでガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質

6

膜に所望の膜厚に塗布することができる。膜厚は、スクリーン印刷、あるいはドクターブレードのクリアランスを調節することにより変えることができ、種々の厚みの触媒層（所望のカーボン担持白金触媒量とイオン導電成分を含有する）を被覆することができる。膜厚は、電極ペーストを構成するカーボン担持白金触媒量とイオン導電成分量により変化するものであるが、通常、湿潤状態で50～250μmの範囲である。膜厚が、50μm未満では白金触媒量が不十分となる恐れがあり、一方、250μmを超えると乾燥、脱溶媒により形成される触媒層の表面状態が不安定になる恐れがある。

【0025】ここで、ガス拡散電極基材は、いわゆる電子導電性支持体であって、例えば、カーボンペーパーやカーボンクロスなどを挙げることができる。とりわけ、カーボンペーパーは、多孔性の基材であり、特に紙すきの原理で製造されているので細孔（空孔）部が多い。また、固体高分子電解質膜は、上記したごとく、フッ素系スルホン酸高分子樹脂から製造された固体高分子電解質膜であり、選択的な水素イオン交換能を有する。

【0026】次いで、本発明の第3の工程において、ガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜上に塗布固定された高ストラクチャー化された電極ペースト層を、不活性ガス雰囲気中で加熱、乾燥してペースト中に含まれている有機溶媒を除去して、カーボン担持白金触媒とイオン導電成分よりなる触媒層をガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜上に被覆形成させる。この場合、不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどが好適に使用することができ、まず、常圧、50～80℃においてアルコール成分を除去し、次いで、そのままの温度で減圧下に加熱することによりエチレングリコールなどの有機溶媒を除去することができる。

【0027】以上の3工程により得られた、ガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜上に被覆形成された触媒層は、これを熱圧着することにより、触媒層を固体高分子電解質膜および／またはガス拡散電極基材に接合することができる。接合は、温度120～150℃、圧力20～200kg/cm²でホットプレスすることにより好適に行なうことができる。温度120℃、圧力20kg/cm²未満の条件の場合、接合が不十分であり、一方、温度150℃、圧力200kg/cm²を超える条件では、イオン導電成分が分解する恐れがある。ホットプレス時間は接合温度や圧力により変化するが、通常、30～120秒が好ましい。ホットプレス時間が30秒未満の場合、接合が不十分となる恐れがあり、一方、120秒を超えると、イオン導電成分の分解やガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜の変質、変形をきたす恐れがある。

【0028】本発明の第1の攪拌混合工程および第2の3次元振動攪拌工程において、電極触媒、イオン導電成分以外に電極構成材料成分として、もちろん、ポリテ

7

ラフルオロエチレン系樹脂溶液を混入させても何ら差し支えない。

【0029】また、本発明の第1の工程に使用する攪拌混合装置は、遊星ボールミル、サンドミルなどに限定するものではなく、主に凝集状態にある担体カーボンの凝集塊を粉砕する効果のある攪拌法であればいかなる方法でもよく、上記したように、ホモジナイザーでも好適に使用することができる。さらに、本発明の第2の工程に使用する再攪拌装置としての3次元振動攪拌装置も、それに限定されるものではなく、第1の工程において離れ離れになっている担体カーボンどうしの距離を縮め再成長させるような攪拌法であれば、いかなる方法でもよい。以下に、本発明のプロセスの詳細および作用効果を説明する。

【0030】1. 第1の工程

担体カーボンの粉砕とイオン導電成分によるカーボン微粒子の被覆

電極触媒およびイオン導電成分（アルコール溶液）を含む電極触媒層構成材料と有機溶媒とから構成される電極ペーストを混合する第1段階で、遊星ボールミルのような粉砕効果の高い攪拌混合法を用いて、電極触媒を構成する材料一つである担体カーボン2次凝集体の凝集塊を解く。この際に、解けた担体カーボン粒子の間にはイオン導電成分が入り込む（担体カーボンの細孔内部にイオン導電成分を入り込ませる）。

【0031】上記の粉砕混合工程において、カーボン粒度分布をメジアン径にして、サブミクロンオーダーにしておくことが望ましい。また、上記の粉砕混合工程は、遊星ボールミル攪拌に限ったものではなく、担体カーボンの凝集塊を粉砕する効果をもった攪拌法であれば、いかなるものであってもよい。

【0032】第1の工程においては、担体カーボンどうしに導電ネットワークを与えているストラクチャーをみすみす壊してしまい、MEA作製後の電極の電子導電性を損なう恐れがある。また、上記の工程では、担体カーボンの細孔内部にイオン導電成分をなかなか入り込ませることができない。そこで、第2の工程において、壊れたストラクチャーの修復を行なうとともに、担体カーボンの細孔内部にイオン導電成分を入り込ませ、触媒の利用率を高めるものである。

【0033】2. 第2の工程

3次元振動攪拌法によるストラクチャーの修復と担体カーボン細孔内部へのイオン導電成分の充填

第1の工程においては、上記したように、電極ペースト中で粉砕された担体カーボンは、そのストラクチャーまでもが破壊されている。また、担体カーボン表面は、イオン導電成分により覆われてはいるものの、その細孔内部まではなかなかイオン導電成分が入り込んではいかない。そこで、このペーストを3次元振動攪拌装置で再度攪拌することにより、イオン導電成分により覆われた担

(5)

8

体カーボンどうしの距離が縮まり（粘度が上がる）、この際に、担体カーボン細孔内部にイオン導電成分が入り込む。このことにより、担体カーボンに担持されている触媒をイオン導電成分で被覆することができるために接触面積が拡大し、触媒利用率を向上させることができる。また、この工程で、担体カーボンどうしの距離が縮まるので、粉砕により途切れてしまった担体カーボンのストラクチャーを再成長させることができる。しかも、このことによって、形成される電極内の電子導電性を損なう恐れがない。

【0034】3. 第3の工程

上記高ストラクチャー化電極ペーストをガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜に塗布したのち、溶媒を除去することによる触媒層のガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜への被覆

本発明の第3の工程においては、上記第1および第2の工程により得られた電極ペーストが、驚くべきことに、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂溶液などの結着剤を添加することなく、また、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸アンモニウムや澱粉などの増粘剤を添加することなく、2,000～20,000cP（センチポイズ）程度の高粘度を有するので、カーボンペーパーのような電子導電性支持体（ガス拡散電極基材）および／または「Nafion」で代表させるパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜のような固体高分子電解質膜に、所望の膜厚に流動拡散することなく塗布することができる。とりわけ、多孔性の基材として使用するカーボンペーパーなどの電子導電性支持体の細孔内部に該電極ペーストが入り込み、ガス拡散層の細孔の閉塞をきたし、触媒利用率が低下するという恐れはない。

【0035】このように、高ストラクチャー化電極ペーストをガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜に塗布することにより、電極触媒およびイオン導電成分がガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜に固定され、アルコールや電極ペーストの調製に使用したエチレングリコールなどの溶媒を窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中において常圧ないし減圧下に乾燥し、溶媒を除去することにより電極触媒およびイオン導電成分よりなる触媒層がガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜上に均一に被覆された燃料電池用電極を製造することができる。

【0036】次に、本発明により作られた電極の特性を明確にするために、まず、本発明の電極（MEA）と従来法の電極（MEA）の細孔分布を水銀ポロシメーターにより測定した結果を図2に示す。ただし、図2中、実施例1は、本発明の2段階攪拌法により作られた電極の細孔分布を、また、比較例1は、従来法の1段階攪拌混合法により作られた電極の細孔分布を示す。

【0037】図2から明らかなように、本発明の第1の

9

工程および第2の工程により作られた電極の細孔分布は、第1の工程のみにより作られた電極より、小さい細孔の容積が減少しており、担体カーボンの微小な細孔内部にイオン導電成分が入り込んでいるといえる。

【0038】また、本発明の電極と従来法の電極について、CO吸着測定装置により比表面積（単位質量当たりの白金表面積）を測定した結果を図3に示す。ただし、図3において、実施例1は、本発明の2段階攪拌法により作られた電極のイオン導電成分に覆われていない白金表面積を、比較例1は、従来法の1段階攪拌混合法により作られた電極のイオン導電成分に覆われていない白金表面積を示す。

【0039】図3から明らかなように、本発明の第1の工程および第2の工程により作られた電極のCO吸着測定においてもCO吸収量が減少しているため、イオン導電成分による電極触媒の被覆が従来電極よりも向上していることが明らかであり、これより本発明の電極の性能が向上しているといえる。

【0040】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。なお、実施例中、特に示さない限り、「%」または「部」は重量基準である。ここで、次の実施例1においては、第1の工程の攪拌混合に遊星ボールミルを使用しているが、これに代えてホモジナイザーを用いることができることは言うまでもない。

実施例1

固体高分子電解質のアルコール溶液として、アルドリッチケミカル社製の5%ナフィオン（Nafion）溶液を、固体高分子電解質量が白金触媒量（20%Pt担持カーボン）に対し0.2～2.0%になるようにNafion量とPt触媒量を調整した。

【0041】前工程で調製したナフィオン溶液と白金触媒の分散液30ミリリットルおよび有機溶媒としてエチレングリコール20ミリリットルを遊星ボールミル専用容器に投入した。この際、容器への材料投入量は、容器容量の1/3が目安になる。本実施例では、150mlテフロン容器に材料50mlと直径10mmのテフロンボールを30個投入して常温において180分間攪拌混合を行い、電極ペーストを得た。この工程で得られる電極ペースト内の白金担持カーボンブラックの粒子径は、0.05～0.5μm程度まで粉碎されていた（図1参照）。

【0042】次に、上記工程で粉碎混合されて得られた電極用ペーストを別の容器に採取して、3次元振動攪拌装置で常温において回転速度1,400rpmで再度攪拌を120分間行なった。なお、上述の例では、粉碎効果のある混合法としてボールミルを用いたが、これに限定されるものではなく、コロイドミル、ブレンダーなどを用いても同等の効果が得られる。

【0043】以上の工程で得られた電極ペーストを電子

(6)

10

導電性支持体、本実施例では厚さ400μmのカーボンペーパー上にスクリーン印刷により厚さ50μmに塗布し、アルゴンガス雰囲気中において常圧下80℃で乾燥し、減圧下に溶媒を除去した。

【0044】上記の電子導電性支持体上に構成された電極を、デュポン社製の固体高分子電解質膜「Nafion-115」の両面に温度120～200℃、圧力20～100kg/cm²で60秒間ホットプレスし、本発明の膜電極接合体（MEA）を得た。

10 【0045】比較例1

実施例1において、攪拌が第1の工程の攪拌混合（遊星ボールミルによる攪拌180分間）である以外は、実施例1と同一の方法で膜電極接合体（MEA）を得た。

【0046】実施例1および比較例1で得られた膜電極接合体について、以下の方法で、細孔分布測定、CO吸着測定、およびI-V比較テストを行なった。

【0047】細孔分布測定

カンタ・クローム株式会社（Quanta Chrome Co.）製の水銀ポロシメーター、商品名「Autoscan-60+500」を使用し、水銀圧入法により細孔分布を測定した。測定結果は、すでに図2に示した。

【0048】図2の結果から、本発明のMEAでは、細孔径分布の大半が0.05μm以下の細孔にあり、従来法のMEAが0.07μm以下の細孔であるのに比べて細孔径が小さくなっていること、また、本発明のMEAの細孔径0.008μm付近の細孔容積と、従来法のMEAの細孔径0.009μm付近の細孔容積とを比較すると、本発明のMEAの方が細孔径が小さく、かつ細孔容積が低下していることから、上記したように、本発明のMEAの細孔分布は、従来法のMEAよりも小さい細孔の容積が減少しており、担体カーボンの微小な細孔内部にイオン導電成分が入り込んでいることは明らかである。

【0049】CO吸着測定

株式会社島津製作所製のCO吸着装置、商品名「ASAP2010」を使用した。

【0050】測定に先立ち、電極（MEA）の試料片（5cm×10cm）を高温真空中（温度100℃、真空度10⁻⁵Torr）で480分間脱気し、次いで水素を導入して電極表面の不純物を除去した後、35℃においてCOの吸収量を測定した。測定結果は、すでに図3に示した。

【0051】図3から明らかなように、本発明のMAEの白金表面積は2.05m²/gであり、従来法のMAEの白金表面積が2.50m²/gであるから、本発明のMAEの方が、イオン導電成分による電極触媒の被覆される割合が従来法のMAEよりも大きく、これより本発明の電極の方が高性能であるといえる。

【0052】I-V比較テスト

50

(7)

11

電池作動条件としては、燃料として水素を使用し、これをアノード側に供給する一方、カソード側には酸素を供給した。この両ガスの供給圧力は、水素側、酸素側ともに100KPaとした。また、水素の露点を80℃、酸素の露点を50℃とし、電池の温度を85℃に保って作動させた。ガス利用率は、アノード側67%、カソード側50%で一定であった。電流密度(I)とセル電圧(V)の測定結果を図4に示す。

【0053】ただし、図4において、実施例1は、本発明の2段階攪拌法により作られたMEAを組み込んだ供試電池のセル電圧を、比較例1は、従来法の1段階攪拌混合法により作られたMEAを組み込んだ供試電池のセル電圧を示す。

【0054】図4から明らかなように、セル電圧と電流密度は相関関係にあり、電流密度を増加させるに伴いセル電圧は相対的に低下し、また、セル電圧が高いということは、触媒の利用率高いことを意味するが、図4のとおり、比較例1の供試電池に比べて、本発明に係る実施例1の供試電池では、電流密度が1.6A/cm²以下のすべての領域で高いセル電圧を示しており、電極特性に優れ、高い触媒利用率が得られていることが分かる。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、電極触媒である白金担持カーボン、固体高分子電解質膜成分であるイオン導電

12

成分および有機溶媒より構成される分散液を2段階攪拌することにより高ストラクチャー化電極ペーストが得られ、担体カーボンをその細孔内部までイオン導電成分により確実に覆うことができるので、かかる電極ペーストより形成されるMEAを組み込んだ燃料電池の発電性能が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第2の工程において使用される3次元振動攪拌装置の概念図である。

10 【図2】本発明の実施例1および比較例1で作られた電極(MEA)の細孔分布を示す図である。

【図3】本発明の実施例1および比較例1で作られた電極(MEA)の白金表面積を示す図である。

【図4】本発明の実施例1および比較例1で作られたMEAを組み込んだ各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図である。

【符号の説明】

10 高分散カーボン電極ペースト

11 容器

20 12 ベース板

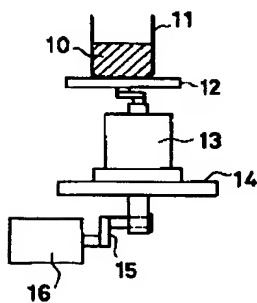
13 モーター

14 ベース板

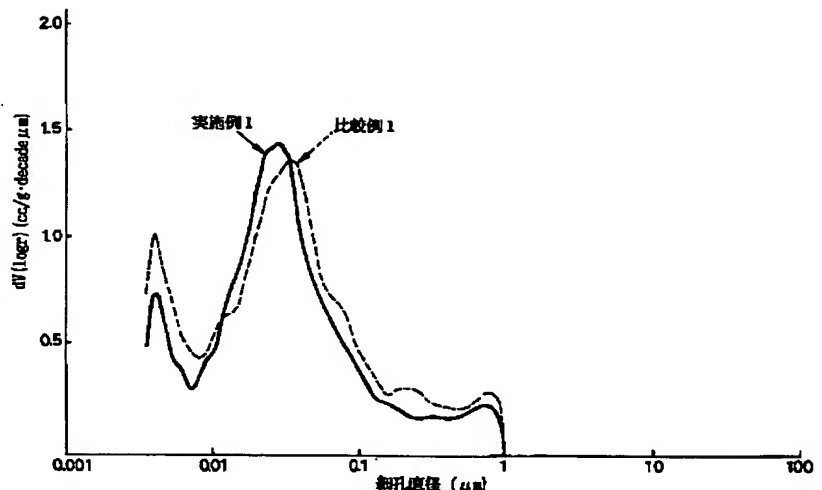
15 カム

16 モーター

【図1】

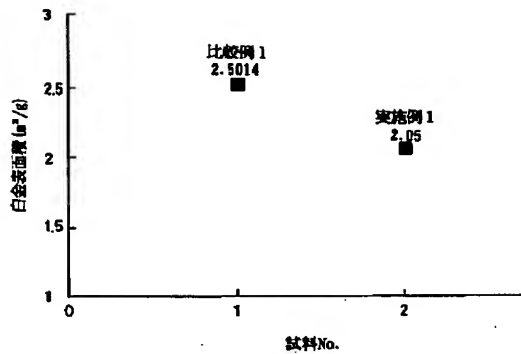


【図2】

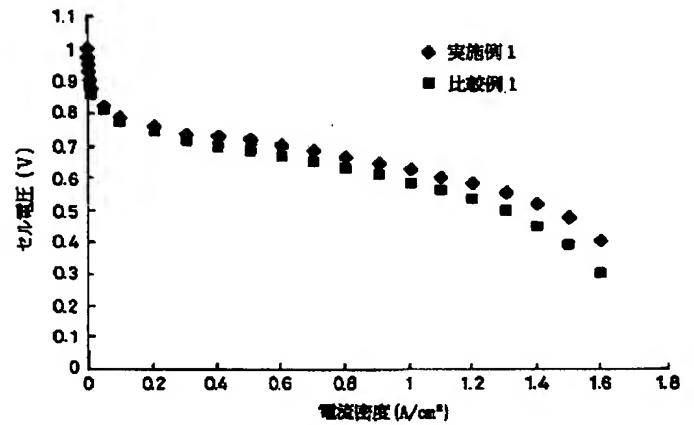


(8)

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小野寺 美奈子
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

(72)発明者 岩崎 一彦
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

(72)発明者 大場 次雄
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

(72)発明者 加藤 英男
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

(72)発明者 馬場 一郎
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB08 BB11
 BB12 EE03 EE05
 5H026 AA06 BB04 BB06 BB08 EE02
 EE05